Untersuchung über das Gold.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät der Universität Erlangen

von

Ludwig Hoffmann,
aus Uehlfeld.

Erlangen 1887.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Untersuchung über das Gold.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät der Universität Erlangen

von

Ludwig Hoffmann,
aus Uehlfeld.

Erlangen 1887.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0190

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, den Herren Professor Dr. Adolf von Baeyer und Professor Dr. Freiherr Hans von Pechmann für das Interesse, das sie meinen Studien, sowie der Ausführung vorliegender Untersuchung schenkten, herzlichst zu danken.

Zugleich komme ich der angenehmen Verpflichtung nach, Herrn Privatdocenten Dr. Gerhard Krüss, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, für seine Hilfe in Rath und That meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Den Beginn wirklich wissenschaftlicher Untersuchungen über das Gold und seine Verbindungen haben wir erst zu Anfang dieses Jahrhunderts zu suchen, wenn wir auch früheren Zeiten, zumal jenen der Alchemie, die Beschreibung mancher Eigenschaften des Goldes, sowie mehrerer goldhaltigen Verbindungen verdanken. Erst zu Berzelius Zeiten stellte man es sich zur Aufgabe, rationell die einzelnen Elemente und ihre Verbindungen eingehender zu studiren.

Den classischen Arbeiten von Berzelius[1]) verdanken wir vor Allem eine genauere Kenntniss der Halogen- und Sauerstoffverbindungen des Goldes. Er zeigte, dass sich aus den Lösungen von Gold in Königswasser ein krystallisirtes Salz, Goldchloridchlorwasserstoff, gewinnen liesse. Durch Erhitzen desselben gelangte er zum Goldchlorür und stellte durch Behandeln dieser Verbindung mit Kalilauge das Goldoxydul dar. Auf gleiche Weise war früher schon aus Goldchloridchlorwasserstoff Goldoxyd erhalten worden. So erkannte Berzelius zuerst, dass sich das Gold nicht nur in einem Verhältniss mit Sauerstoff oder mit Chlor verbinden könne, sondern dass ausser dem Oxyd und Chlorid auch noch ein Goldchlorür und ein Goldoxydul existirt.

Von andern Forschern nahmen vor Allem Proust[2])

---

1) K. Vetenk. Akad. Handlingar 1813, 185; Schw. 7, 43. — Annal Chim Phys. 18, 146; Schw. 34, 81. — Poggend. 7, 277 und 288; 7, 30 u. 150. — N. Ed. J. of. Sc. 3, 288.

2) J. Phys. 62, 131; N. Gehl 1, 477.

Buisson[1]), Figuier[2]), Prat[3]), Balard[4]), Pelletier[5]) und Fremy[6]), den lebhaftesten Antheil an der Untersuchung der Goldverbindungen. Die Oxyde des Goldes, sowie die Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf metallisches Gold wurden in eingehendster Weise untersucht. Auch über die Sulfide liegen von verschiedenen Autoren Mittheilungen vor. So erhielt Oberkampf[7]), als er Schwefelwasserstoff in eine kalte Lösung von Goldchlorid leitete, einen schwarzen Niederschlag, der sich bei der Analyse als Goldsulfürsulfid — $Au_2 S_2$ — erwies. Berzelius leitete jedoch in eine heisse Goldchloridlösung Schwefelwasserstoff ein und erhielt Goldsulfür, von der Zusammensetzung $Au_2 S$. Eine dritte Schwefelverbindung, das Goldsulfid $Au_2 S_3$, soll nach den Angaben von Berzelius ebenfalls existenzfähig sein.

Die Existenz eines Goldsulfürsulfides wurde von Proust[8]) bestritten, der diese Substanz nur für ein Gemenge von Goldsulfür und Goldsulfid hielt. Levol[9]) hingegen suchte zu beweisen, dass der aus kalter Goldchloridlösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag kein Gemenge, sondern eine wirkliche Verbindung sei. Levol bestreitet ferner, dass man aus heisser Goldchloridlösung durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff Goldsulfür erhalten könne, denn auf diese Weise werde Goldchlorid direct zu metallischem Gold reducirt.

Dieser kurze Einblick in die Geschichte der Schwefel-

---

1) J. Pharm. 16, 629.

2) J. Pharm 6, 64; Repert. 10, 169. Sc. Pharm. 8, 137 N. Tr 6, 2; 301. Compt. rend. 18, 813. Ann. Chim. Phys. 11, 337.

3) Compt. rend. 70, 842; J. B. 1870, 379.

4) Gmelin—Kraut. III. 1016.

5) Annal. Chim. Phys. 15, 5 u. 113. Schw. 31, 305. N. Tr. 5, 2. 168.

6) Ann. Chim. Phys. [3] 41, 478; Ann. Pharm. 79, 40.

7) Annal. Chim. 80, 140.

8) J. Phys. 62, 131; N. Gehl. 1, 477.

9) Ann. Chim. Phys. [3] 30, 356; J. B. 1850, 334.

verbindungen des Goldes zeigt, wie sehr die Angaben über die Existenzfähigkeit und die Eigenschaften der Goldsulfide von einander abweichen, wie mangelhaft daher unsere Kenntniss derselben ist. Nach den Arbeiten Levol's im Jahre 1850 wurde nur noch eine Untersuchung über diese Verbindungen des Goldes ausgeführt und zwar 1874 von Schrötter und Priwoznik[1]). Jedoch auch diese Arbeit verlief resultatlos. Schrötter und Priwoznik glaubten constatiren zu müssen, dass keines der von früheren Autoren beschriebenen Goldsulfide rein darstellbar sei, eventuell überhaupt existire.

Wie mit dem Kapitel der Goldsulfide, so war es bis vor Kurzem mit der Kenntniss auch anderer Goldverbindungen bestellt. Fast ein Vierteljahrhundert verging, ohne dass ausser der schon citirten Abhandlung von Schrötter und Priwoznik sonst erwähnenswerthe Mittheilungen über Goldverbindungen erschienen wären. Es steht dieses im Zusammenhang mit dem damaligen allgemeinen Rückgang anorganischer Forschung.

Erst seit durch Mendelejeff[2]) und Lothar Meyer[3]) weitere Gesichtspunkte gegeben wurden, welche die Verbindungen verschiedener Elemente in einheitlicherem Zusammenhange erscheinen lassen, sind auch eine Anzahl neuerer Untersuchungen über das Gold und seine Verbindungen ausgeführt worden.

Vor Allem verlangte das System erneute Untersuchungen über die Atomgewichte des Platins, Iridiums, Osmiums und des Goldes. Nach den bisherigen Befunden war das Atomgewicht des Goldes kleiner, als jenes des Platins und Iridiums; Osmium besass das höchste Atomgewicht dieser vier Elemente. Mendelejeff verlangte, dass die Atomgewichte dieser Elemente folgende Reihenfolge besitzen: Osmium<

---

1) Sitzungsberichte d. k. Acad. der Wissensch. in Wien 1874, 165.
2) Liebigs Annal. d. Chem. Suppl. VIII. 133.
3) Moderne Theorien der Chemie von L. Meyer.

Iridium<Platin<Gold. Durch Analysen von Doppelchloriden des Iridiums und Platins hat nun K. Seubert[1]) in der That für Iridium und Platin kleinere Werthe gefunden als für das Atomgewicht des Goldes angenommen wurde; es hatte sich gezeigt, dass früher bei der Analyse dieser Doppelchloride verschiedene Fehler begangen worden waren. Da nun das Atomgewicht des Goldes nach den letzten Bestimmungen von Levol und Berzelius ebenfalls sich auf Analysen verschiedener Doppelchloride stützte und Letztere ohne besondere Vorsichtsmassregeln analysirt worden waren, so schien es nicht unmöglich, das auch der Werth für das Atomgewicht des Goldes bei erneuter Untersuchung niedriger ausfallen könnte. Ausserdem hatten die früheren Atomgewichtsbestimmungen dieses Elementes sehr wechselnde Resultate ergeben. Auch diese Frage ist nun erledigt durch die Untersuchungen von Krüss, welcher zugleich vor Allem Aufklärung über die verschiedenen Oxydationstufen des Goldes, jedoch auch Mittheilungen über verschiedene andere Goldverbindungen brachte[2]).

Es hat nun das Studium des Goldes momentan deshalb ein besonderes Interesse, weil dieses Element ebenso wie das Silber und Kupfer eine eigenthümliche Stellung im System einnimmt. Diese Metalle stehen mit Natrium zusammen in der ersten Gruppe des Systems, während sie ihren Eigenschaften nach mit ähnlichem Rechte in die achte Gruppe gestellt werden könnten. Was speciell das Kupfer betrifft, so besitzt dieses Element in seinen Verbindungsformen wohl eigentlich viel mehr Ähnlichkeit mit jenen des Quecksilbers, als mit Zink und Cadmium. Die grosse Differenz zwischen den Atomgewichten von Kupfer und Quecksilber bedingt je-

---

1) Liebigs Annal. d. Chem. 207, 1 und Berichte d. deutsch. chem. Gesch. 11, 1767.

2) Untersuchung über das Atomgewicht des Goldes. München 1886. — Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 19, 2541; 20, 205; 20, 211. — Liebigs Annal. d. Chem. 237, 274; 238, 30; 238, 242.

doch ihre Trennung im System. Letzteres zwingt ferner das Natrium, zusammen mit Kupfer, Silber und Gold eine Gruppe zu bilden und trennt dieses Element hierdurch fast gewaltsam von den eigentlichen Alkalimetallen. Die hauptsächlichste bis jetzt bekannte nähere Beziehung des Natriums zu den anderen Elementen seiner Gruppe ist wohl die Isomorphie des wasserfreien Natriumsulfates mit dem Silbersulfat. Ferner hat die Beziehung der Verbindungsformen des Kupfers, Silbers und Goldes zu jenen der Elemente der achten Gruppe wiederholtes Interesse hervorgerufen.

Das sind die Gesichtspunkte, welche jetzt wohl vor Allem zu Untersuchungen über das Gold herausfordern.

In Bezug auf die Zugehörigkeit des Goldes zur Natriumgruppe hat sich vor Kurzem durch Untersuchungen von Krüss über Goldoxydul ergeben, dass Goldoxydul gleich dem Oxyde des Natriums in der That in Wasser löslich ist. Es ist nun ferner aus den unten folgenden Mittheilungen ersichtlich, dass jenes Goldsulfid, welches die dem Natriummonosulfid analoge Zusammensetzung — $Au_2 S$ — besitzt, ebenfalls in Wasser leicht löslich ist. Die Auffindung solcher Thatsachen ist wohl geeignet, die Stellung des Goldes in der ersten Gruppe des natürlichen Systems zu befestigen.

Was speciell die vorliegende Untersuchung des Goldes und seiner Verbindungen anbetrifft, welche auf Veranlassung des Herrn Dr. G. Krüss ausgeführt wurde, so sei zunächst Mittheilung gemacht über:

I. Quantitative Bestimmung des Goldes und seine Trennung im Besonderen von den Platinmetallen.

II. Die Existenz eines Auro- und Auroaurisulfides; es wird zugleich gezeigt werden, dass der als Aurisulfid angesprochene Körper in der That nur unreines Auroaurisulfid ist.

I. Quantitative Bestimmung des Goldes und seine Trennung im Besonderen von den Platinmetallen.

Über die Trennung des Goldes von den Platinmetallen liegen bis jetzt manche widersprechende, vor Allem jedoch im Ganzen mangelhafte Angaben vor. Eine einheitliche, kritische Untersuchung der verschiedenen Trennungsmethoden wurde bis jetzt nicht durchgeführt. Es erschien dies auch deshalb um so erwünschter, weil es sich in der metallurgischen Technik häufig darum handelt, das Gold von den ihm in der Natur beigemengten Platinmetallen zu trennen.

Es sind schon mancherlei Beispiele bekannt, dass die Platinmetalle wie gegen Lösungsmittel, so auch gegen Fällungsmittel sich anders verhalten, wenn sie gemischt oder legirt sind, als wenn sie sich einzeln in Lösung befinden. Man konnte deshalb auch nicht mit Sicherheit voraussehen, ob Elemente wie Platin, Iridium, Palladium, Rhodium und Ruthenium, wenn sie neben Gold in einer Lösung vorhanden sind, durch die gewöhnlich benützten Roductionsmittel für Goldlösungen in minimalen Mengen mit niedergeschlagen werden oder nicht.

Die Bestimmung des Goldes und seine Trennung von andern Elementen beruht auf der leichten Reducirbarkeit seiner Verbindungen. Als Reductionsmittel sind in den analytischen Lehrbüchern Ferrochlorid und Oxalsäure empfohlen. Jedoch zeigte es sich im Laufe der Untersuchung, dass die vor Kurzem schon von J. Thomsen[1]) bei der Analyse der Goldverbindungen verwendete schweflige Säure mit allerbestem Erfolge zur quantitaven Analyse verwandt werden kann. Es wurden deshalb als Trennungsmittel des Goldes von den Platinmetallen schweflige Säure, Oxalsäure und Ferrochlorid in Untersuchung genommen. Bevor jedoch die Trennungen vorgenommen wurden, musste durch besondere Versuche festgestellt werden, welche Genauigkeit die quantitative Be-

1) Journ. f. pract. Chem. 1876, 337.

stimmung des Goldes durch Reduction des Metalles aus seinen Lösungen auf den drei angegebenen Wegen besitzt, um hiernach die Zuverlässigkeit der einzelnen Trennungsmethoden richtig beurtheilen zu können. Im Anschluss hieran sei über eine quantitative Bestimmung des Goldes durch Fällung seiner Lösung mittelst Quecksilberoxyd berichtet.

1. Fällung mit schweflicher Säure.

Gold durch Fällung seiner Lösungen mittelst schwefliger Säure quantitativ zu bestimmen, ist in keinem mir zugänglichen Lehrbuch der analytischen Chemie vorgeschlagen. Rose[1]), Fresenius[2]), Menschutkin[3]), v. Miller-Kiliani[4]), Classen[5]), empfehlen nur Eisenoxydulsalze, oder Oxalsäure zur Ausfällung von Goldlösungen; jedoch auch durch Anwendung von schwefliger Säure lässt sich das Gold schnell und genau bestimmen.

Angewandte Gramm Gold	Gefundene Gramm Gold	Gefundene Procente Gold
3,12360	3,11916	99,86
2,14739	2,14688	99,97
		Mittel: 99,915

Es ist vortheilhaft, nicht zu verdünnte Lösungen zu verwenden, da sonst das Gold sehr feinpulverig ausfällt. Die eventuell etwas eingeengten Goldlösungen werden auf dem Wasserbade ungefähr eine halbe Stunde lang mit wässeriger schwefliger Säure digerirt, bis sich die Flüssigkeit vollständig geklärt hat, und auf weiteren Zusatz von schwefliger Säure der Geruch nach derselben der Flüssigkeit verbleibt. Das Gold kann dann sofort filtrirt werden, während seine vollständige Ausfällung durch Ferrochlorid oder Oxalsäure

1) Analytische Chemie 2, 267–269.
2) Quantitative Analyse 1, 350.
3) Analytische Chemie 262.
4) Kurzes Lehrbuch der analystischen Chemie 1884, 235.
5) Handbuch der analystischen Chemie 3. Auflage 1, 84.

längerer Zeit bedarf. Vor der Oxalsäuremethode hat die Bestimmung mit schwefliger Säure den Vortheil, dass sie genauer ist, denn durch die bei der Oxydation der Oxalsäure stattfindenden Kohlensäureentwicklung kann leicht minimales Verspritzen der Flüssigkeit herbeigeführt werden; vor der Ferrochloridmethode besitst sie den Vorzug, dass das Gold bedeutend leichter auszuwaschen ist, als das mit Eisen verunreinigte.

2. Fällung mit Oxalsäure.

Es wurde unter Erwärmen mit Oxalsäure reducirt, bis auf weiteren Zusatz der Säure nach längerer Zeit keine Ausscheidung von Gold mehr eintrat. Die Reduction wurde in einem bedeckten Glase vorgenommen.

Angewandte Gramm Gold	Gefundene Gramm Gold	Gefundene Procente Gold
2,15292	2,15040	99,88

3. Fällung mit Ferrochlorid.

Die Reduction wurde unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad vorgenommen und nach dem Filtriren das Gold vollständig mit Salzsäure und heissem Wasser ausgewaschen.

Angewandte Gramm Gold	Gefundene Gramm Gold	Gefundene Procente Gold
1,65596	1,65535	99,96

Von diesen drei Goldbestimmungsmethoden ergab also die Fällung mit Oxalsäure den grössten Verlust an Gold. Ein solcher ist bei allen drei Methoden leicht dadurch möglich, weil das Gold sich bei ihnen hie und da sehr fein vertheilt abscheidet, wodurch man Gefahr laufen kann, dass dasselbe spurenweise durch das Filter geht. Man kann einen derartigen Verlust jedoch zumeist ziemlich vollständig vermeiden, wenn man das in der Flüssigkeit schon zusammengeballte Gold zuerst auf das Filter bringt, das fein vertheilte Metall jedoch noch fünfzehn Minuten mit verdünnter Salz-

säure unter häufigerem Umschwenken des Gefässes digerirt. Es ballt sich so das zurückgebliebene Gold ebenfalls noch zu grösseren Partikelchen zusammen und kann dann ohne Verlust filtrirt werden.

Eine Methode, welche in allen Fällen einen Verlust durch zu feine Vertheilung des ausgeschiedenen Goldes vermeidet und auch bei Anwendung verdünnter Lösungen sehr gut filtrirbare Niederschläge gibt, ist die

4. Fällung mit geschlämmten Quecksilberoxyd.

Diese von J. Volhard[1]) zur Fällung von Metallsalzen vorgeschlagene Methode lässt sich zur quantitativen Bestimmung des Goldes mit bestem Erfolg anwenden. Da derartige Bestimmungen dieses Elementes bisher noch nicht ausgeführt wurden, so sei folgende Analyse mitgetheilt:

Angewandte Gramm Gold	Gefundene Gramm Gold	Gefundene Procente Gold
1,05628	1,05664	100,03

Die Goldlösung wurde nach dem Versetzen mit Quecksilberoxyd gelinde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich der Niederschlag gelatinös zusammenballte. Das zur Fällung benutzte geschlämmte Quecksilberoxyd war durch Zersetzung eines Mercurichlorids, welches zweimal mit Quecksilberoxyd gemischt und sublimirt war, mittelst reinster Natronlauge, aus Natriummetall dargestellt, gewonnen worden.

I. Trennung von Gold und Platin.

Chlorwasserstoffgoldchloridlösungen von bekanntem Goldgehalt wurden mit neutralem Platinchlorid versetzt und wie oben beschrieben reducirt.

1. Fällung mit schwefliger Säure.

Angewandte Gramm			Gefundene Gramm	Gefundene Procente
$PtCl_4$	$AuCl_3$	entsprech. Au	Au	Au
0,5	1,88303	1,22282	1,22840	100,45
0,5	1,36562	0,88682	0,89248	100,63
				Mittel 100,54

1) Liebigs Annal. 198, 331.

2. Fällung mit Oxalsäure.

Angewandte Gramm			Gefundene Gramm	Gefundene Procente
$PtCl_4$	$AuCl_3$	entsprech. Au	Au	Au
0,5	1,83903	1,19425	1,19332	99,92
0,5	1,36562	0,88682	0,88764	100,09
				Mittel 100,005

3. Fällung mit Ferrochlorid.

Angewandte Gramm			Gefundene Gramm	Gefundene Procente
$PtCl_4$	$AuCl_3$	entsprech. Au	Au	Au
0,5	1,84051	1,19521	1,19694	100,14
0,5	1,36562	0,88682	0,88978	100,33
				Mittel 100,24

Obige Analysen zeigen, dass nur durch Fällung mittelst Oxalsäure eine vollständige Trennung des Goldes vom Platin herbeigeführt wird, während durch schweflige Säure wie durch Ferrochlorid geringe Mengen von Platin mit niedergeschlagen werden; es war dieses schon äusserlich dadurch erkennbar, dass die beiden letzteren Niederschläge keine reine Goldfarbe besassen, sondern grau gefärbt waren. Dieses Resultat der Analyse war nicht vorauszusehen, da Rose[1]) und Fresenius[2]) ausser der Abscheidung des Platins als Salmiak nur die Fällung mit Ferrochlorid empfehlen: „Durch diese Methode[3]) der Scheiduug erhält man ein sehr genaues Resultat.“ (Rose); nach obigen Analysen ist das durch Eisenchlorür gefällte Gold jedoch platinhaltig. Es stimmt letzteres überein mit der Thatsache, dass Platinchlorid durch Ferrosulfat, wenn auch erst nach längerem Kochen, zum Theil reducirt wird[4]).

Auch das durch schweflige Säure gefällte Gold enthielt

---

1) Analystische Chemie 2, 271–273.
2) Quantitative Analyse 1, 640.
3) Fällung mit Ferrochlorid.
1) Gmelin-Kraut 3, 1071.

Platin, welches nach Auflösen des gewogenen Productes als Platinsalmiak gefällt werden konnte.

Das Gold in Auflösungen mittelst Oxalsäure von Platin zu trennen, ist nach Rose[1]) nicht rathsam. Obige Analysen zeigten hingegen, dass das Gold durch Fällung mit Oxalsäure am sichersten von Platin getrennt wird.

II. Trennung von Gold und Iridium.

Goldchloridlösungen wurden mit säurefreien Lösungen von Natriumiridiumchlorid versetzt. Es wurde letzters Salz angewandt, weil sich fein vertheiltes oder legirtes Iridium nur in sehr geringer Menge in Königswasser zu Iridichlorid löst und das Natriumiridiumchlorid — ebenfalls ein Repräsentant der Iridisalze — leicht zu erhalten ist. Iridiummohr wurde mit zwei Äquivalenten Natriumchlorid gemischt und im Chlorstrom erhitzt, das Product ungefähr acht Tage über frischen Natronkalk liegen gelassen, mit Wasser behandelt und von geringen Mengen unangegriffenen Iridiums abfiltrirt.

1. Fällung mit schwefliger Säure.

Angewandte Gramm			Gefundene Gramm	Gefundene Procente Au
Na_2 Ir Cl_6	Au Cl_3	entsprech. Au	Au	
0,6	1,88303	1,22282	1,22324	100,03
0,6	1,83903	1,19425	1,19411	99,98
			Mittel	100,005

2. Fällung mit Oxalsäure.

Angewandte Gramm			Gefundene Gramm	Gefundene Procente Au
Na_2 Ir Cl_6	Au Cl_3	entsprech. Au	Au	
0,6	1,88303	1,22282	1,22317	100,02
0,6	1,83903	1,19425	1,19350	99,93
			Mittel	99,975

1) Analytische Chemie 2, 270.

3. Fällung mit Ferrochlorid.

Angewandte Gramm			Gefundene Gramm Au	Gefundene Procente Au
Na_2 Ir Cl_6	Au Cl_3	entsprech. Au		
0,6	1,88303	1,22282	1,22153	99,89
0,6	1,84051	1,19521	1,19515	99,99
			Mittel	99,94

Gold und Iridium können also sowohl durch schweflige, wie durch Oxalsäure oder Ferrochlorid vollständig getrennt werden.

III. Trennung von Gold und Palladium.

Die Aurichloridlösung wurde in fünf Fällen mit der Auflösung des schön krystallisirenden Kaliumpalladochlorids, in dreien mit einem Gemenge von Pallado- und Palladichlorid, welches durch Auflösen von Palladium in Königswasser und wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure erhalten worden war, versetzt.

1. Fällung mit schwefliger Säure.

Angewandte Gramm				Gefundene Gramm Au	Gefundene Procente Au
Palladiumsalz		Au Cl_3	entsprech. Au		
0,25	Ka_2 $PdCl_4$	1,88303	1,22282	1,22254	99,97
0,2	Palladium-chloride.	1,83903	1,19425	1,19369	99,95
				Mittel	99,96

2. Fällung mit Oxalsäure.

Angewandte Gramm				Gefundene Gramm Au	Gefundene Procente Au
Palladiumsalz		Au Cl_3	entsprech. Au		
0,25	Ka_2 $PdCl_4$	1,88303	1,22282	1,21819	99,62
0,25	Ka_2 $PdCl_4$	1,36562	0,88682	0,88647	99,96
0,2	Palladium-chloride.	1,83903	1,19425	1,20004	100,48

3. Fällung mit Ferrochlorid.

Angewandte Gramm			Gefundene Gramm Au	Gefundene Procente Au
Palladiumsalz	Au Cl_3	entsprech. Au		
0,25 Ka_2 $PdCl_4$	1,88303	1,22282	1,22563	100,23
0,25 Ka_2 $PdCl_4$	1,36562	0,88682	0,89238	100,62
0,2 Palladium-chloride.	1,84051	1,19521	1,19350	99,85

Schweflige Säure bewirkt also eine vollkommene Trennung des Goldes von Palladium, während durch Fällung mittelst Oxalsäure und Ferrochlorid unter Umständen wechselnde Mengen von Palladium mit ausfallen.

IV. Trennung von Gold und Rhodium.

Fein vertheiltes Rhodium wurde durch Glühen im Chlorstrom nach Claus in Chlorid verwandelt, dieses mit zwei Theilen Natriumchlorid gemischt und abermals im Chlorstrome erhitzt. Das vom ungebundenen Chlor befreite Product löste sich in Wasser fast vollständig als Natriumrhodiumchlorid und wurde den Aurichloridlösungen von bekanntem Gehalte hinzugefügt.

1. Fällung mit schwefliger Säure.

Angewandte Gramm			Gefundene Gramm Au	Gefundene Procente Au
Na_6 Rh_2 Cl_{12}	Au Cl_3	entsprech. Au		
0,5	1,88303	1,22282	1,22257	99,98
0,5	1,36562	0,88682	0,88765	100,09
			Mittel	100,035.

2. Fällung mit Oxalsäure.

Angewandte Gramm			Gefundene Gramm Au	Gefundene Procente Au
Na_6 Rh_2 Cl_{12}	Au Cl_3	entsprech. Au		
0,5	1,88303	1,22282	1,22267	99,98
0,5	1,36562	0,88682	0,88403	99,68
			Mittel	99,83.

3. Fällung mit Ferrochlorid.

Angewandte Gramm			Gefundene Gramm Au	Gefundene Procente Au
$Na_6 Rh_2 Cl_{12}$	Au Cl_3	entsprech. Au		
0,5	1,88303	1,22282	1,22425	100,11
0,5	1,36562	0,88682	0,88633	99,94
			Mittel	100,025.

Es konnte also durch alle drei Methoden eine vollständige Trennung des Goldes von Rhodium herbeigeführt werden.

V. Trennung von Gold und Ruthenium.

Metallisches Ruthenium wurde in gleicher Weise wie das Iridium mit Natriumchlorid gemengt und im Chlorstrom aufgeschlossen, die klare neutrale Lösung des Natriumruthenium-chlorids zu den betreffenden Goldchloridlösungen von bestimmtem Gehalt hinzugefügt und folgende Analysen ausgeführt:

1. Fällung mit schwefliger Säure.

Angewandte Gramm			Gefundene Gramm Au	Gefundene Procente Au
Natriumruthenium-chlorid	Au Cl_3	entsprech. Au		
0,4	1,88303	1,22282	1,22252	99,97
0;4	1,83903	1,19425	1,19339	99,92
			Mittel	99,945.

2. Fällung mit Oxalsäure.

Angewandte Gramm			Gefundene Gramm Au	Gefundene Procente Au
Natriumruthenium-chlorid.	Au Cl_3	entsprech. Au		
0,4	1,88303	1,22282	1,22155	99,89
0,4	1,83903	1,19425	1,19365	99,95
			Mittel	99,92.

3. Fällung mit Ferrochlorid.

Angewandte Gramm			Gefundene Gramm	Gefundene Procente Au
Natriumruthe-niumchlorid.	Au	Cl_3 entsprech. Au	Au	
0,4	1,88303	1,22282	1,22216	99,94
0,4	1,84051	1,19521	1,19434	99,92
			Mittel	99,93.

Auch das Ruthenium lässt sich somit durch schweflige Säure ebenso gut, wie durch Oxalsäure oder Ferrochlorid vollständig vom Gold trennen.

Aus Obigem geht hervor, dass das Gold vom Platin nur durch Oxalsäure, von Palladium nur durch schweflige Säure, von Iridium, Rhodium und Ruthenium durch alle drei Reductionsmittel vollständig getrennt werden kann. Auf die Trennung von Osmium- und Goldlösungen wurde keine Rücksicht genommen, da Osmium in eingedampften Lösungen von Gold in Königswasser überhaupt nicht vorhanden sein kann.

Durch die angewandten Reductionsmittel: schweflige Säure, Ferrochlorid und Oxalsäure können wir also das Gold nicht nur von den andern Metallen, sondern auch von den Elementen der Platingruppe nach Auswahl des richtigen Reductionsmittels trennen. Was die Fällung mit Oxalsäure betrifft, so ist sie nach Fresenius[1]) nicht anwendbar bei Trennungen des Goldes von Bleioxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd. Da das Goldoxyd weder zum Beispiel als schwefelsaures, noch als salpetersaures Salz in wässeriger Lösung beständig, sondern immer als Aurichlorid vorhanden ist, so bedarf man eben der Oxalsäure zur Trennung in diesem Falle gar nicht, weil die Chloride des Bleioxyds, Silberoxyds, Quecksilberoxyduls schon durch ihre fast vollständige Ausfällung die Trennung bewirkt haben; es ist nur erforderlich, diese Chloride mit etwas verdünnter kalter Salzsäure zu digeriren, damit nicht eventuell ausgefallenes Goldoxyd in

---

1) Fresenius, quantitative Analyse I, 623.

ihnen zurückbleibe. Wenn Fresenius sagt, dass Quecksilberoxydul von Gold durch Oxalsäure nicht trennbar sei, so ist hierzu zu bemerken, dass lösliche Quecksilberoxydulverbindungen neben Goldchlorid gar nicht bestehen können, da sie hierbei sich immer in Quecksilberoxydsalze verwandeln und das Goldoxyd zu Oxydul reduciren. Befinden sich also Gold und Quecksilber zu gleicher Zeit in einer Lösung, so sind beide Metalle als Oxydverbindungen vorhanden. Man kann dieselben weder durch schweflige Säure, noch durch Ferrochlorid sicher von einander scheiden, vielmehr ist das einzige gute Trennungsmittel in diesem Fall gerade die Oxalsäure, wie ich mich durch mehrfache Versuche überzeugte; denn das aus einem Gemisch von Gold- und Quecksilberoxydlösungen ausgefällte und vollständig ausgewaschene Gold wurde bei 170 Grad getrocknet und zeigte nach fernerem Erwärmen auf 185 Grad, sowie nach dem Glühen keine Gewichtsabnahme mehr an, war in allen Fällen frei von Quecksilber.

II. Ueber die Sulfide des Goldes.

In grösseren Lehrbüchern der anorganischen Chemie sind zumeist drei Schwefelverbindungen des Goldes, das Aurosulfid — Au_2S —, das Auroaurisulfid — Au_2S_2 — und das Aurisulfid — Au_2S_3 — aufgeführt. Gmelin-Kraut[1]) bespricht das Aurosulfid und Aurisulfid als Verbindungen, deren Existenz noch zu bezweifeln ist. Dagegen ist er nach bisherigen Arbeiten, ebenso wie Andere der Ansicht, dass ein Auroaurisulfid in der That existire. Betrachtet man jedoch die Analysen, welche durch verschiedene Autoren von dieser Verbindung ausgeführt wurden, so sieht man, dass die schwankenden Resultate derselben durchaus keine sichere Stütze für die Existenz des Auroaurisulfids bieten können.

Auffällig ist es, dass die zuletzt über die Schwefelverbindungen des Goldes ausgeführte Untersuchung, welche Schrötter und Priwoznik[2]) im Jahre 1874 publicirten, zumeist in den Handbüchern der Chemie nicht berücksichtigt ist. Schrötter und Priwoznik kamen, wie schon anfangs erwähnt, zu dem Schluss, dass keine der von früheren Autoren beschriebenen Schwefelverbindungen des Goldes rein darstellbar sei, eventuell existire. Deshalb wissen wir bis heute überhaupt noch nicht, ob in der That wirkliche Verbindungen zwischen Gold und Schwefel beständig sind und welche Zusammensetzung dieselben eventuell besitzen. Dieses gab Veranlassung, die folgende Untersuchung vorzunehmen.

---

1) Gmelin-Kraut Handbuch dem Chem. III, 1013.

2) Sitzungsberichte d. k. Acad. d. Wissenschaften in Wien 1874, 165.

Bevor jedoch über die Ergebnisse derselben berichtet sei, möge in Kürze der Bestimmungsmethoden, sowie jener, welche zur Reinigung der einzelnen Producte dienten, Erwähnung gethan werden.

Vor Allem galt es, beigemengten Schwefel den Goldsulfiden möglichst vollständig zu entziehen, welche Operation in der That bedeutend schwieriger auszuführen war, als die Entziehung des Schwefels aus den Sulfiden anderer Metalle. Es wurde, wie gewohnt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff gewaschen. Nahm man jedoch diese Operation auf dem Filter vor, so ballte sich der Niederschlag derartig zusammen, dass er nicht genügend vom Schwefelkohlenstoff durchtränkt werden konnte. Selbst wenn man auf diese Weise lange Zeit mit Schwefelkohlenstoff gewaschen hatte, so konnte stets nach anderer Methode noch freier Schwefel in der Substanz nachgewiesen werden. Ferner war es schwer, aus den zusammengeballten Massen, welche auf der Waschflüssigkeit schwammen, den Schwefelkohlenstoff durch Aether vollständig zu verdrängen. Es wurde deshalb in der Weise verfahren, dass man das Auswaschen der Niederschläge nicht auf dem Filter vornahm, sondern dieselben in Bechergläsern mit den Extractionsmitteln unter fortgesetztem Umschwenken digerirte. Hierauf liess man den Niederschlag absitzen, decantirte die Flüssigkeit, digerirte abermals und konnte so durch wiederholte Behandlung der Substanz mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, hierauf wieder mit Aether dieselbe fast vollständig frei von beigemengtem freien Schwefel erhalten. Es wurde dieser Reinigungsmethode deshalb eingehender Erwähnung gethan, weil aus den bisherigen Mittheilungen nicht hervorgeht, mit welcher Zähigkeit Goldsulfide beigemengten Schwefel zurückhalten, und frühere Autoren deshalb vielleicht auch nicht besondere Sorgfalt auf die Reinigung der zu analysirenden Goldsulfide legten.

Was die Bestimmung des Goldes und des Schwefels anbetrifft, so wurde in der Weise verfahren, dass die zu ana-

lysirende Verbindung zunächst mit etwas concentrirter Salpetersäure, hierauf mit rauchender Salpetersäure übergossen und dann nach einiger Zeit vorsichtig reine Salzsäure auf die Flüssigkeit geschichtet wurde, so dass die Mischung beider Säuren nur langsam vor sich ging. So war die Oxydation der Substanz stets innerhalb zwölf Stunden beendet, ohne dass eine Ausscheidung von Schwefel eingetreten war. Verfuhr man auf andere Weise, indem man entweder direct mit Königswasser behandelte, oder, um eine Ausscheidung von Schwefel zu verhindern, die Substanz mit verdünntem Königswasser stehen liess, so waren immer drei bis fünf Tage erforderlich, um die Oxydation zu vollenden. Nachdem durch Abdampfen mit Salzsäure die Salpetersäure entfernt war, wurde mit Wasser aufgenommen, das Gold durch Oxalsäure gefällt und im Filtrat die Schwefelsäure als schwefelsaures Baryum bestimmt.

Galt es Wasser in diesen schwefelhaltigen Substanzen zu bestimmen, so erhitzte man dieselben mit Bleichromat in der Weise, wie dieses bei der Analyse anderer anorganischen Sulfide und Sulfoverbindungen von Nilson[1]), Zimmermann[2]) und Krüss[3]) ausgeführt wurde.

Aurosulfid.

Als Berzelius Schwefelwasserstoff in eine siedende Goldchloridlösung einleitete, erhielt er einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher ungefähr 7 Procent Schwefel enthielt, und da sich für ein Aurosulfid ein Gehalt von 7,53 Procent berechnet, so sprach er den Niederschlag als Goldsulfür an. Ungefähr fünfundzwanzig Jahre später theilte Levol[4]) mit, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in siedende

1) Journ. f. pract. Chem. 14, 4.
2) Annal. der Chem. 204, 204.
3) Annal. der Chem. 225, 1.
4) Annal. Chim. Phys. (3) 30, 356; J. B. 1850, 333.

Aurichloridlösung alles Gold reducirt wird, und hiebei folgender Vorgang stattfindet:

$$8AuCl_3+3H_2S+12H_2O=8Au+24HCl+3SO_4H_2.$$

Auch nach den Mittheilungen von Schrötter und Priwoznik[1]) gibt es kein Aurosulfid.

Da die Frage seiner Existenz durch Mittheilungen der Analysen von Berzelius aufgeworfen wurde, und die Untersuchung von Levol unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen ganz das Gegentheil von Berzelius' Resultaten ergeben hatte, so galt es, zunächst zu entscheiden, welcher Vorgang beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in siedende Goldchloridlösung stattfindet.

Es wurde zunächst in neutrale Goldchloridlösung, welche durch Zersetzung von Thomsen's Golddoppelchlorid mit Wasser erhalten worden war, Schwefelwasserstoff in der Siedehitze eingeleitet:

Nummer des Versuches.	Angewandte Concentration der Aurichloridlösung (ausgedrückt in Grammen $AuCl_3$ in einem Liter).	Gefundene Procente Schwefel.	Für Au_2S berechnete Procente Schwefel.
I.	4,1710	2,19	7,52
II.	3,6783	2,44	
III.	3,6783	5,39	
IV.	3,6783	2,25	
V.	3,6783	2,39	
VI.	2,0855	8,62	

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, das selbst bei Anwendung gleicher Concentration und scheinbar gleichen Versuchsbedingungen, wie sie bei den Versuchen II–V herrschten, wechselnde Resultate erhalten wurden. Allerdings gab Versuch VI, bei dem eine bedeutend geringere

1) Sitzungsberichte der k. Academie der Wissenschaften in Wien 1874, 165.

Concentration zur Anwendung kam, eine Substanz mit annähernd dem für Au_2S berechneten Procentgehalt an Schwefel; jedoch auch auf diese Weise konnten nur Producte von wechselnder Zusammensetzung erhalten werden.

Es wurde nun versucht, Schwefelwasserstoff in siedende salzsaure Aurichloridlösung einzuleiten:

Nummer des Versuches.	Angewandte Concentration der Aurichloridlösung (ausgedrückt in Grammen $AuCl_3$ in einem Liter).	Gefundene Procente Schwefel.	Für Au_2S berechnete Procente Schwefel.
I.	4,1710	2,21	7,52
II.	3,6783	12,6	
III.	3,6783	12,28	
IV.	1,6267	4,61	

Also auch aus saurer Lösung konnte unter keinen Umständen ein Körper von constanter Zusammensetzung gewonnen werden. Alle Producte zeigten jedoch einen Gehalt an Schwefel, was um so auffälliger war, als Levol sagt, dass Goldchloridlösung in der Siedehitze durch Schwefelwasserstoff zu metallischem Gold reducirt werde. Obige Resultate konnten nur dadurch Erklärung finden, dass die Flüssigkeit beim Einleiten von Schwefelwasserstoff an der Stelle, wo sich der Niederschlag erzeugt, etwas durch das einströmende Gas abgekühlt wird und so in wechselnden Mengen neben Gold das unten beschriebene Auroaurisulfid gebildet wird. Deshalb wurde folgender Versuch angestellt: In eine im lebhaftesten Sieden befindliche Aurichloridlösung liess man aus einem Tropftrichter gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser eintropfen. Hierbei wurde in der That alles Goldchlorid zu metallischem Gold reducirt; der erhaltene Niederschlag enthielt keine Spur Schwefel. Gegen Levols Angaben ist deshalb kein Einwand zu machen und die Resultate von Berzelius lassen sich nur in der Weise erklären, dass, wie oben angegeben, dem Gold noch Auroaurisulfid beigemischt war und er zufällig gerade ein Gemenge erhielt, welches

der Zusammensetzung des Aurosulfides entsprach. Hieraus ist auch ersichtlich, dass Schrötter und Priwoznik bei der Darstellung des vermeintlichen Aurosulfids nach Berzelius' Methode Producte von wechselnder Zusammensetzung erhielten.

Da auf obigem Wege alle Versuche fehlschlugen, ein Aurosulfid durch Reduction von Auriverbindungen mittelst Schwefelwasserstoff zu erhalten, so sollte jetzt versucht werden, ob man nicht zu einem Aurosulfid gelangen könnte, wenn man direct Auroverbindungen als Ausgangsmaterial wählte.

Von allen beschriebenen Auroverbindungen scheint das Aurocyanid die beständigste zu sein und es konnte in der That durch geeignete Behandlung desselben ein Aurosulfid erhalten werden.

Nach der Methode von Himly[1]) wurde Aurichloridlösung mit Cyankalium versetzt, bis die Flüssigkeit vollständig farblos war, die Lösung des entstandenen Kaliumaurocyanids auf dem Wasserbad sehr concentrirt, hierauf verdünnte Salzsäure hinzugefügt und wieder etwas eingedampft. Das sich hiebei ausscheidende gelbe Aurocyanid wurde nach völligem Auswaschen mit heissem Wasser gerade mit soviel Cyankalium versetzt, dass eben Lösung eintrat und in letztere bis zur vollständigen Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit war klar geblieben; als man jedoch Salzsäure im Ueberschuss hinzufügte und erwärmte, färbte sie sich zunächst braun. Erst als zum Kochen erhitzt wurde, schied sich aus derselben ein schwerer Niederschlag aus, welcher sich schnell absetzte. Derselbe wurde filtrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, hierauf mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Aether behandelt. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung für mehrere bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Producte, nachdem man letztere ohne vorheriges Trocknen oxydirt und hierauf

1) Annal. der Chem 42, 157.

in oben mitgetheilter Weise das Verhältniss ihres Gehaltes an Gold zum Schwefel ermittelt hatte.

Analyse Nummer:	I.	II.	III.
Gewogene Gramm Gold:	0,28169	1,32426	0,76493
Gewogene Gramm $BaSO_4$:	0,18003	0,83026	0,49175
Berechnete Gramm S:	0,0247	0,11410	0,06760
Gefundene Procente Au:	91,92	92,10	91,89
Berechnete Procente Au:	92,48		
Gefundene Procente S:	8,08	7,90	8,11
Berechnete Procente S:	7,52		

Hieraus geht hervor, dass in der That ein Aurosulfid von constanter Zusammensetzung dargestellt werden kann. Es zeigte sich jedoch, dass diesem Sulfide die letzten Reste des beigemengten Schwefels nur ausserordentlich schwierig und selbst nach längerer Behandlung mit Schwefelkohlenstoff entziehbar sind, weshalb die gefundenen Procentzahlen für Schwefel zumeist um einige Zehntelprocent zu hoch ausfielen.

Es wurde nochmals versucht, möglichst reines Aurosulfid zu erhalten, um dasselbe im trocknen Zustand zur Analyse zu bringen. Das erhaltene Product wurde über Phosphorpentoxyd gelegt und liegen gelassen, bis Gewichtsconstanz eintrat. Durch einen Vorversuch zeigte es sich, dass die Substanz, trotzdem dass Phosphorpentoxyd kein Wasser mehr zu entziehen vermochte, noch eine geringe Menge Feuchtigkeit enthielt. Deshalb wurde durch Erhitzen mit Bleichromat

eine Wasserbestimmung ausgeführt, welche einen Gehalt von 1,49 Procent Wasser im Aurosulfid ergab. Zu gleicher Zeit wurden noch zwei Analysen der sorgfältig gereinigten Substanz vorgenommen, bei welchen bei der einen die trockne Substanz in einen Tiegel eingewogen und hierauf geglüht wurde. Es ergab sich dann aus dem Gewichtsverlust, welcher dem Gehalt des Aurosulfides an Wasser und Schwefel entsprach, der Gehalt des Sulfides an Schwefel, indem man zugleich den oben bei der Verbrennung gefundenen Wassergehalt berücksichtigte. So wurden als Mittelwerthe zweier Analysen folgende Procentzahlen für Gold und Schwefel im Aurosulfid gefunden:

Gefundene Procente:		Berechnete Procente:
Au:	92,31	92,48
S:	7,69	7,52

Auch diese Analysen lassen keinen Zweifel an der Existenz des Goldsulfürs.

Das Aurosulfid ist im trocknen Zustande braunschwarz, feucht jedoch besitzt es eine stahlgraue Farbe; auf Porcellan gibt es einen schwarzen Strich. Im frisch gefällten Zustand ist es sehr leicht zu einer braunen Flüssigkeit löslich. Wäscht man deshalb das durch Kochen mit Salzsäure aus einer Schwefelwasserstoff enthaltenden Kaliumaurocyanidlösung gefällte Aurosulfid nicht mit Salzsäure haltigen Wasser, sondern mit gewöhnlichem Wasser aus, so geht dasselbe schnell durch das Filter, sowie die Säure ziemlich ausgewaschen ist. Das Aurosulfid besitzt nur im frisch gefällten Zustand die Eigenschaft, sich in Wasser zu lösen, welche braune Flüssigkeit im durchscheinenden Licht vollständig klar erscheint und keine Partikelchen aufgeschlämmt enthält. Fügt man Salzsäure hinzu, so fällt gemäss der Darstellungsweise des Sulfides Aurosulfid aus. Ebenso ist man im Stande, dieses Sulfid aus seinen Lösungen durch Chlorkalium, Chlornatrium und andere Salze auszufällen. Wie schon oben in der Einleitung darauf hingewiesen wurde, ist die Löslichkeit des Aurosulfides in Wasser wohl eine

Thatsache, welche geeignet sein mag, die Zugehörigkeit des Goldes zur Natriumgruppe zu befestigen. Die Oxyde und Sulfide des Kupfers und Silbers von der Verbindungsform $\overset{I}{R_2}O$ zeigen bekanntlich nicht eine derartige Löslichkeit in Wasser, sondern es sind nur das Aurooxyd[1]) und Aurosulfid gleich den Natriumverbindungen in Wasser löslich. Dieses bestätigt die Behauptung Mendelejeff's[2]), dass das erste und letzte Glied einer Gruppe des Systems unter einander mehr Aehnlichkeit haben in Bezug auf die Eigenschaften ihrer Verbindungen, als das erste und letzte Glied mit den Elementen der mittleren Reihen.

Ist die Substanz einmal über Phosphorpentoxyd getrocknet, so löst sie sich nicht mehr in Wasser, sondern lässt sich in demselben nur in höchst feiner Vertheilung suspendiren, so dass die Flüssigkeit Fluorescenzerscheinungen aufweisst und im auffallenden Licht hellgraubraun, im durchfallenden blau erscheint.

Das Au_2S wird weder durch Kochen mit verdünnter, noch concentrirter Salz- und Schwefelsäure angegriffen. Es ist leicht oxydirbar durch Königswasser, Salzsäure und chlorsaures Kalium und andere Oxydationsmittel. Bromwasser löst Aurosulfid allmählig unter Bildung von Goldbromid und Schwefelsäure auf.

Monosulfide der Alkalien lösen das Goldsulfür nur langsam und in geringem Masse, während Bi- und Polysulfide mit Leichtigkeit vollständige Lösung bewirken. Bedient man sich keines Ueberschusses von Polysulfid, so erhält man eine Lösung von Sulfosalz, welche grüne Farbe besitzt; bei Ueberschuss des Lösungsmittels erhält man solche von gelber Farbe. Doppelsalze des Aurosulfids von constanter Zusammensetzung konnten noch nicht erhalten werden. Kalilauge greift das Au_2S selbst beim Kochen nicht an. Es unterscheidet sich hiedurch dieses niedere Sulfid des Goldes von

1) G. Krüss: Liebig's Annal. 237, 283.
2) Liebigs Annal. Suppl. VIII, 133.

dem unten beschriebenen Auroaurisulfid, welch' letzteres beim Kochen mit Kalilauge in Gold, Goldsulfid-Schwefelkalium und Goldoxydkalium zerlegt wird.

In Cyankaliumlösung löst sich das Aurosulfid leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf; hierdurch ist der Weg gegeben, den Schwefel, dessen letzte Spuren durch Schwefelkohlenstoff schwer entzogen werden können, aus dem Sulfid vollständig zu entfernen. Behandelt man ein schwefelhaltiges Aurosulfid mit Cyankalium bei gelinder Wärme, so geht die Auroverbindung in Lösung, während Schwefel zurückbleibt. Man filtrirt und fällt durch Kochen der Lösung des Aurosulfides in Cyankalium mit Salzsäure das Sulfid in reinem Zustande aus; eventuell kann man diesen Reinigungsprocess wiederholen.

Erhitzt man das gereinigte Aurosulfid im Röhrchen, so wird der Schwefel theilweise zu schwefliger Säure oxydirt, zum Theil destillirt derselbe zusammen mit dem geringen Wassergehalt des Sulfides in den kälteren Theil des Rohres. Schon bei niedriger Temperatur verliert die Substanz ihren Schwefel und man kann dieselbe durch längeres Erhitzen auf 240 Grad in Gold verwandeln. Demgemäss entzündet sich das Aurosulfid schon bei gelinder Temperatur im Sauerstoffstrom und zerfällt momentan in Gold und schweflige Säure. Im Wasserstoffstrom wird es unter geringer Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Gold reducirt, während selbst bei vorsichtigem Erhitzen ein grosser Theil des Schwefels als solcher heraussublimirt; es zeigte sich auch hier wieder, dass die Affinität des Schwefels zum Gold eine sehr schwache ist. Im wasserfreien Salzsäure-Strom erhitzt sublimirte der Schwefel vollständig heraus, ohne dass die geringste Bildung von Schwefelwasserstoff, eventuell von Goldchlorür eintrat.

Auroaurisulfid.

Oberkampf[1]) stellte durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aurichloridlösung als Erster eine Schwefelverbindung des Goldes dar, welche er Goldsulfürsulfid benannte, da die Analyse desselben Werthe ergab, welche ungefähr mit den für die Formel Au_2S_2 berechneten Zahlen übereinstimmten. Auch Levol[2]) und Fellenberg[3]) analysirten das Oberkampf'sche Auroaurisulfid, fanden jedoch hierbei Werthe von 80,4; 85,4; 81,5 Procent Gold, während die Formel Au_2S_2 86,1 Procent Gold verlangt. Ein Sulfid von der Formel Au_2S_3 würde einem Goldgehalt von 80,4 Procent beanspruchen. Durch diese schwankenden Resultate dieser Untersuchungen konnten bis jetzt also durchaus noch nicht zwingende Beweise für die wirkliche Existenz eines Goldsulfürsulfids geliefert werden. Nach obigen Analysen ist man gerade so gut zu der Annahme berechtigt, dass Oberkampf's Au_2S_2 vielleicht ein Gemisch wechselnder Zusammensetzung von Aurosulfid mit einem eventuellen Aurisulfid sei.

Schliesslich geht aus den zuletzt über Schwefelverbindungen des Goldes von Schrötter und Priwoznik[4]) ausgeführten Untersuchungen hervor, dass es auch diesen Autoren nicht möglich war, ein Auroaurisulfid von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Dieses jedoch gelang in der That, wenn man in folgender Weise verfuhr:

Neutrale Aurichloridlösung wurde in der Kälte durch Schwefelwasserstoff gefällt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos war, das entstandene Schwefelgold hierauf abfiltrirt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction gewaschen. Den Niederschlag be-

---

1) Ann. Chim. Phys 80, 140.

2) Ann. Chim. Phys. (3) 30, 366; J. B. 1850, 343.

3) Pogg. 50, 71.

4) Sitzungsberichte d. k. Academ. der Wissenschaft, in Wien 1874, 165.

handelte man dann mit absolutem Alkohol, wasserfreien Aether, sowie mit Schwefelkohlenstoff und verdrängte letzteren wiederum durch Aether. Das Auswaschen darf ebenfalls nicht auf dem Filter, sondern durch das oben beschriebene Aufschlämmen geschehen; denn nur auf diese Weise lässt sich der Schwefel ziemlich vollständig entfernen. Dieses ist wahrscheinlich auch der Grund, weshalb Oberkampf, Levol und andere mehr Schwefel im Goldsulfid fanden, als der Formel Au_2S_2 entspricht. Es wurden zwei Versuche getrennt angestellt, bei denen ausser der Zusammensetzung des entstandenen Niederschlages auch die Menge der bei der Reaction gebildeten Schwefelsäure ermittelt wurde.

Versuch I: Das Filtrat des Goldsulfides lieferte mit Chlorbaryum gefällt 0,1871 Gramm Baryumsulfat. Das Sulfid selbst ergab 1,2821 Gramm Gold und 1,5263 Gramm Baryumsulfat.

Versuch II: Im Filtrat des Sulfides wurden gefällt: 0,2727 schwefelsaures Baryum; das Goldsulfid selbst lieferte 1,9310 Gramm Gold und 2,3213 Gramm Baryumsulfat.

In 100 Theilen Goldsulfid wurden also gefunden:

	Berechnet für Au_2S_2	Gefunden	
		I.	II.
Au	86,01	85,92	85,80
S	13,99	14,08	14,20

Hieraus geht hervor, dass in der That ein Auroaurisulfid existirt. Es ist ferner ersichtlich, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Goldchloridlösung Schwefelsäure gebildet wird, was auch schon Levol, jedoch nur qualitativ constatirte. Levol hielt es für wahrscheinlich, dass hierbei folgender Vorgang sich vollziehe:

$$8AuCl_3 + 9H_2S + 4H_2O = 4Au_2S_2 + 24HCl + H_2SO_4.$$

Obige Versuche bringen für die Richtigkeit dieser Annahme zugleich die quantitativen Belege, denn es wurden

Schwefelsäuremengen in dem Filtrate gefunden, welche übereinstimmen mit den gemäss den ausgefällten Mengen von Auroaurisulfid nach obiger Gleichung berechneten Quantitäten Schwefelsäure:

	Berechnet	Gefunden
I.	0,1894	0,1871
II.	0,2853	0,2727

Es wurde in beiden Fällen etwas weniger Baryumsulfat gefunden, da trotz der absichtlich angewandten grossen Verdünnung der Goldchloridlösung der Schwefelwasserstoff während der Fällung des Au_2S_2 die gebildete Schwefelsäure in geringer Menge zersetzt hatte.

Da jetzt in der That reines Auroaurisulfid zur Verfügung stand, wurden die Eigenschaften desselben etwas eingehender untersucht.

Auroaurisulfid besitzt im trocknen Zustand eine vollkommen schwarze Farbe und ist feucht im auffallenden Licht ebenfalls tief schwarz. Fein vertheilte Flocken desselben lassen das Licht mit rothbrauner Farbe durch. Auf Porcellan gibt das Au_2S_2 einen schwarzen Strich. Im Röhrchen erhitzt verflüchtigt sich ein Theil des Schwefels als schweflige Säure, der übrige Schwefel destillirt als solcher in den kälteren Theil des Rohres. Eingehendere Versuche zeigten, dass 2 Gramm eines über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Auroaurisulfides erst bei 130 Grad ihr Wasser verloren hatten. Bei 140 Grad schon begann Schwefel als schweflige Säure zu verdampfen; vollständig entwich derselbe erst nach längerem Erhitzen auf 250—270 Grad. Diese Erhitzungsversuche wurden in der Hoffnung unternommen, dass man durch vorsichtiges Erhitzen von Au_2S_2 auf eine bestimmte Temperatur vielleicht zu Aurosulfid gelangen könnte. Es erschien dies von vorneherein nicht unmöglich, da vor Kurzem G. Krüss[1]) durch vorsichtiges Erhitzen von Aurioxyd auf 160 Grad zu reinen Aurooxyd gelangt war, welches bis auf

1) Liebigs Annal. 237, 296.

circa 175 Grad erhitzt werden konnte, bevor weitere Zersetzung eintrat.

Das Resultat dieser Versuche war jedoch, dass constant geringe Abnahme der Substanz eintrat und durch Erhitzen des Auroaurisulfides bei keiner Temperatur irgend eine bestimmte niedere Schwefelverbindung des Goldes erhalten werden konnte.

Was die weiteren Eigenschaften des Auroaurisulfides anbetrifft, so löst sich dasselbe mit Ausnahme von Königswasser in keiner Säure. Behandelt man die Substanz mit Bromwasser, so bildet sich allmählig, besonders beim Erwärmen, Auribromid und Schwefelsäure.

In Einfach-Schwefelalkalien löst es sich in der Kälte wenig, leicht jedoch beim Erwärmen mit brauner Farbe, die beim ferneren Erhitzen grüngelb wird. Die Lösung scheidet mit Salzsäure versetzt, braune Flocken aus, welche nicht mehr die Farbe des Au_2S_2 besitzen, sondern durch mitgerissenen Schwefel heller gefärbt sind. (Siehe unten).

Mehrfach Schwefelalkalien lösen schon in der Kälte mit grüner Farbe, beim Erhitzen und Ueberschuss von mehrfach Schwefelalkali entsteht jedoch eine braune Lösung, die beim Erhitzen gelb wird. Aus dieser Lösung fällen Säuren Au_2S_2, indessen ebenfalls wieder mit bedeutend hellerer Farbe, da dem Goldsulfürsulfid viel Schwefel beigemengt ist. In gelbem Schwefelammonium ist das Au_2S_2 bedeutend schwerer löslich als in Alkalisulfidlösungen.

Durch Kalilauge wird das Auroaurisulfid in der Kälte nicht angegriffen; kocht man jedoch mit concentrirter Kalilauge einige Zeit, so wird ein Theil des Sulfides zu Gold reducirt, ein anderer Theil geht als Goldoxydkali resp. als Doppelsalz von Au_2S_2 mit Schwefelkalium in Lösung.

In Cyankalium löst sich das Au_2S_2 momentan, wobei zuerst Braunfärbung auftritt; die Flüssigkeit entfärbt sich jedoch schnell. Die Auflösung des Auroaurisulfides geht bedeutend schneller vor sich als diejenige des Aurosulfids.

Bei gelindem Erwärmen im Sauerstoffstrom entzündet

sich das Sulfid und zerfällt momentan in Gold und schweflige Säure; im Wasserstoffstrom erhitzt, verhält es sich wie Aurosulfid, nur dass die Ausscheidung des Schwefels verhältnissmässig grösser ist.

Aurisulfid von Berzelius.

Berzelius schmolz Gold mit fünffach Schwefelkalium, löste die Schmelze in Wasser und erhielt durch Zersetzung des in Lösung befindlichen Alkalisulfosalzes des Goldes mittelst Säure einen dunkelgelben Niederschlag, welcher beim Trocknen braun wurde. Da dieser ein anderes Aeussere zeigte, als das Goldsulfürsulfid, so sprach Berzelius ihn als Goldsulfid von der Zusammensetzung Au_2S_3 an. Analysen dieser Verbindung führt er nicht an; auch später wurden von Andern keine Belege für die wirkliche Existenz dieses Goldsulfides gebracht. Mit Recht führt deshalb auch Gmelin-Kraut's Handbuch[1]) das Aurisulfid mit einem Fragezeichen auf. Einmal mit dem Studium der Schwefelverbindungen des Goldes beschäftigt, lag es nun daran, auch über die eventuelle Existenz dieses Sulfides Klarheit zu erhalten.

Das Berzelius'sche Schwefelgold wurde nach obiger Vorschrift dargestellt, mit absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, und Aether gewaschen und analysirt.

	I.	II.	Für Au_2S_3 berechnet:
Gold:	65,6	71,5	80,38
Schwefel:	34,4	28,5	19,62

Trotz sorgfältigster Behandlung mit Schwefelkohlenstoff wurde immer noch bedeutend mehr Schwefel erhalten, als die Formel Au_2S_3 verlangt. Da auf diese Weise kein günstiges Resultat erhalten werden konnte, so wurden andere Wege eingeschlagen.

---

1) Gmelin-Kraut III, 1013.

Oberkampf[1]) und Yorke[2]) erwähnen, dass durch Zusatz einer Säure zu einer Lösung von Goldsulfid-Alkali sich gelbe Flocken von Schwefelgold abscheiden. Den äusseren Eigenschaften nach scheint dieser Niederschlag mit dem Berzelius'schen Schwefelgold identisch gewesen zu sein; fernerhin war bei dieser Darstellungsmethode der Ueberschuss von Schwefel vermieden, welchen man durch Schmelzen von Gold mit Fünffach-Schwefelalkali in die Lösung des Sulfosalzes einführte.

Es wurde deshalb reines Auroaurisulfid zunächst in eine Lösung von Natriumbisulfid eingetragen und zwar etwas mehr, als dieses aufzulösen im Stande war. Das überschüssig zugefügte Au_2S_2 wurde abfiltrirt, das Filtrat durch Salzsäure gefällt und der Niederschlag sofort durch Decantation mit Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether ausgewaschen. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des erhaltenen Productes:

	I	II	III	Für Au_2S_3 berechnet:
Gold:	76,16	78,27	76,05	80,38
Schwefel:	24,84	21,73	23,95	19,62.

Es war schon eiu bedeutend günstigeres Resultat erhalten worden und sollte nun versucht werden, unter Anwendung von Einfach-Schwefelalkali vielleicht ein Product von noch geringerem Schwefelgehalt darzustellen.

Natriummonosulfidlösung wurde in der Wärme mit Auroaurisulfid wiederum so lange versetzt, als bis nicht mehr Lösung eintrat, abfiltrirt und die Lösung des Goldsulfosalzes durch Salzsäure zersetzt. Nach gewohnter Reinigung des Sulfides ergab die Analyse folgende Zusammensetzung für dasselbe:

	I	II	Berechnet für Au_2S_3:
Gold:	84,55	84,44	80,38
Schwefel:	15,45	15,56	19,62

1) Annal. Chim. Phys. 80, 140.

2) Chem. Soc. Qu. J. 1, 236; J. B. 1847 u. 1848, 452.

Es geht hieraus hervor, dass aus Lösungen von Goldsulfosalzen, die auf verschiedene Weise erhalten worden waren, durch Säuren nur Producte von der wechselndsten Zusammensetzung, jedoch nie ein Aurisulfid erhalten werden können.

Nur noch ein Weg schien zur Gewinnung von Aurisulfid offen zu bleiben. Dieser war: Aus einer Lösung von Goldoxydnatrium durch Sättigen derselben mit Schwefelwasserstoff eventuell ein vollständig normales Natriumsulfoaurat darzustellen, in dessen Lösung sich dann kein Ueberschuss von Schwefelalkali befinden konnte. Eine derartige Auflösung wurde nun unter Erwärmen durch Säuren zersetzt und es schied sich ein Niederschlag von dunkelgelber bis dunkelbrauner Farbe aus. Derselbe wurde sorgfältig gereinigt mit Schwefelkohlenstoff und ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefundene Procente		Berechnete Procente für	
	I	II	Au_2S_3	Au_2S_2
Gold:	85,40	85,75	80,83	86,00
Schwefel:	14,60	14,25	19,62	14,00

Somit wurde auf diesem Wege wiederum kein Aurisulfid, sondern anstatt dessen ein Au_2S_2 erhalten, dem einige Zehntel-Procente Schwefel beigemengt waren.

Alle diese mitgetheilten Versuche zur Darstellung eines eventuellen Aurisulfides machen es durch ihre wechselnden Resultate schon wahrscheinlich, dass die für Aurisulfid gehaltenen Körper in der That nur Auroaurisulfid sind; die Farbe desselben erscheint eben durch beigemengten Schwefel heller. Es war schon auffällig, dass bei sehr langer Behandlung des Berzelius'schen Aurisulfides mit Schwefelkohlenstoff dieses sich dunkler färbte. Da ferner bei der obigen Untersuchung des Auroaurisulfides die Erfahrung gemacht wurde, dass freier Schwefel, welcher Au_2S_2 verunreinigt, aus demselben durch Schwefelkohlenstoff nur ausserordentlich schwer extrahirt werden kann, so erschien der hohe, wechselnde Schwefelgehalt der bisher als Aurisulfid angesprochenen

Producte nicht als besonders auffällig, um so mehr als sie durch Ausfällung aus Lösungen gewonnen worden waren, die zumeist Polysulfide enthielten.

Was die qualitativen Eigenschaften dieses Berzelius'schen Goldsulfides anbetrifft, so löst es sich in einfach Schwefel-Alkalien anfangs mit grüner Farbe; beim Erwärmen wurde die Flüssigkeit gelb. Es verhält sich diese Substanz gegen Einfach-Schwefel-Alkalien also gerade so wie Auroaurisulfid gegen Alkalipolysulfide. Auch dieses deutet darauf hin, dass dieser Körper ein Gemisch von Au_2S_2 und Schwefel ist; letzterer löst sich in Alkalimonosulfid, bildet Polysulfid und wirkt dann in obiger Weise auf Auroaurisulfid ein.

Wie oben erwähnt, löst sich das Goldsulfürsulfid sehr leicht in Cyankalium auf. Diese Eigenschaft gibt schliesslich das beste Mittel an die Hand, das Berzelius'sche Goldsulfid als ein Gemisch von Au_2S_2 und Schwefel zu erkennen. Behandelt man den braungefärbten Niederschlag bei gelinder Wärme mit Cyankalium, so geht der grösste Theil desselben in Lösung, und es bleibt in höchst feiner Vertheilung fast weiss eine nicht unbeträchtliche Menge von Schwefel zurück.

Aus obigen qualitativen, wie quantitativen Versuchen geht wohl zur Genüge hervor, dass wir das Berzelius'sche Goldsulfid nicht als ein drittes Sulfid des Goldes zu betrachten haben, sondern als ein Gemenge von Auroaurisulfid mit Schwefel. Ein Au_2S_3 ist demnach bis jetzt nicht bekannt.

Nach obiger Untersuchung ist man jedoch im Stande, ein Aurosulfid, sowie ein Auroaurisulfid rein darzustellen. Dass ein Aurisulfid nicht erhalten werden konnte, beruht auf der leichten Reducirbarkeit der Goldverbindungen durch Schwefelwasserstoff und zeugt zugleich wiederum für die geringe Begierde des Goldes, sich mit Schwefel zu verbinden.